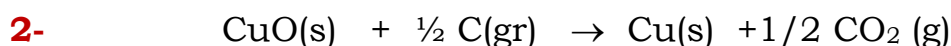
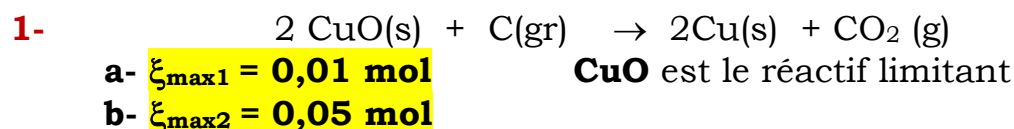


Corrigé de la série 2  
Thermochimie SMPC-S1

**Exercice 1**



Avec les mêmes quantités initiales,

$\xi'_{\max 1} = 0,02 \text{ mol}$   $\xi'_{\max 2} = 0,1 \text{ mol}$

**Exercice 2**

1- L'expérience est réalisée dans un calorimètre : Pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur :

$$Q_1 + Q_2 + Q_{\text{cal}} = 0$$

$Q_1$  : quantité de chaleur reçue par l'eau froide

$Q_2$  : quantité de chaleur fournie par l'eau chaude.

$Q_{\text{cal}}$  : quantité de chaleur reçue par le calorimètre.

$C_{\text{cal}}$  : capacité calorifique du calorimètre.

$$m_1 \cdot C_{\text{eau}} \cdot (T_f - T_1) + m_2 \cdot C_{\text{eau}} \cdot (T_f - T_2) + C_{\text{cal}} \cdot (T_f - T_1) = 0$$

$$C_{\text{cal}} = C_{\text{eau}} \frac{m_1 \cdot (T_f - T_1) + m_2 \cdot (T_f - T_2)}{T_1 - T_f} \quad \text{A.N. } \mathbf{C_{cal} = 734,6 \text{ J.K}^{-1}}$$

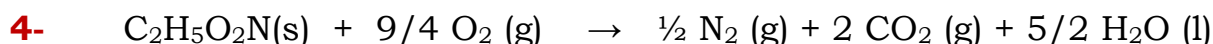
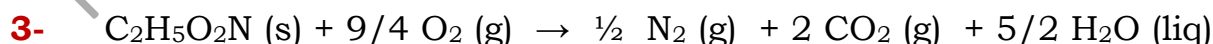
2- L'expérience est réalisée dans un calorimètre : Pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur :

$Q_{\text{syst}}$  : quantité de chaleur fournie par le système réactionnel

$Q'_{\text{cal}}$  : quantité de chaleur reçue par le calorimètre.

$$Q_{\text{syst}} + Q'_{\text{cal}} = 0 \Rightarrow Q_{\text{syst}} = -Q'_{\text{cal}} = -C \cdot \Delta T'$$

$$\mathbf{Q_{syst} = -4290 \text{ J}}$$



$$t=0 \quad 0,33/75 \quad 2 \cdot 10^{-2} \quad 0 \quad 0 \quad 0$$

$$t_f \quad 4,4 \cdot 10^{-3} - \xi \quad 2 \cdot 10^{-2} - 9\xi/4 \quad \xi/2 \quad 2\xi \quad 5\xi/2$$

$$\xi_1 = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}, \quad \xi_2 = 8,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}, \quad \text{on a } \xi_1 < \xi_2$$

$$\Rightarrow \mathbf{\xi_{\max} = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

$$5- \quad Q_{\text{syst}} = \Delta H^\circ = \xi \Delta_c H^\circ \quad \Delta_c H^\circ = \frac{Q_{\text{syst}}}{\xi_{\text{max}}} \quad \Delta_c H^\circ = -975 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$6- \quad \Delta_c H^\circ_{298} = 2\Delta_f H^\circ_{298, \text{CO}_2(\text{g})} + 5/2 \Delta_f H^\circ_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{l})} - \Delta_f H^\circ_{298, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}(\text{s})}$$

$$\Delta_f H^\circ_{298, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}(\text{s})} = -\Delta_c H^\circ_{298} + 2\Delta_f H^\circ_{298, \text{CO}_2(\text{g})} + 5/2 \Delta_f H^\circ_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{l})}$$

$$\Delta_f H^\circ_{298, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}(\text{s})} = -526,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

### Exercice 3

$$1- \quad (I) = (1) + 2.(2) - (3) + 2.(4)$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ(1) + 2\Delta_r H^\circ(2) - \Delta_r H^\circ(3) + 2\Delta_r H^\circ(4)$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -1076,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$2- \quad \Delta_r U^\circ_T = \Delta_r H^\circ_T - \Delta_r \nu_g . RT \quad \text{avec } \Delta_r \nu_g = 6$$

$$\Delta_r U^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298} - \Delta_r \nu_g . R . 298 \quad \Delta_r U^\circ_{298} = -1091,26 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$3- \quad |\Delta_r U^\circ_{298}| > |\Delta_r H^\circ_{298}| \quad \text{ou} \quad \Delta_r U^\circ_{298} < \Delta_r H^\circ_{298}$$

Donc la réaction (I) est plus exothermique à volume constant.

$$4- \quad \Delta_r H^\circ_{298} = 4\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + 3\Delta_f H^\circ(\text{N}_2, \text{g}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{H}_4, \text{liq}) - \Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{O}_4, \text{g})$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{H}_4, \text{liq}) = \frac{1}{2} [4\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{O}_4, \text{g}) - \Delta_r H^\circ_{298}]$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{H}_4, \text{liq}) = 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$5- \quad 2 \text{ N}_2\text{H}_4 (\text{liq}) + \text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightarrow 4 \text{ H}_2\text{O} (\text{g}) + 3 \text{ N}_2 (\text{g})$$

t = 0	m/M	ou	1,28/32	0	0
t_f	0,04	-2\xi_{\text{max}}		4\xi_{\text{max}}	3\xi_{\text{max}}

$$0,04 - 2\xi_{\text{max}} = 0 \rightarrow \xi_{\text{max}} = 0,02 \text{ mol}$$

$$Q_v = \Delta U^\circ_{298} = \xi . \Delta_r U^\circ_{298} \rightarrow Q_v = \Delta U^\circ_{298} = -21,82 \text{ kJ}$$

### Exercice 4

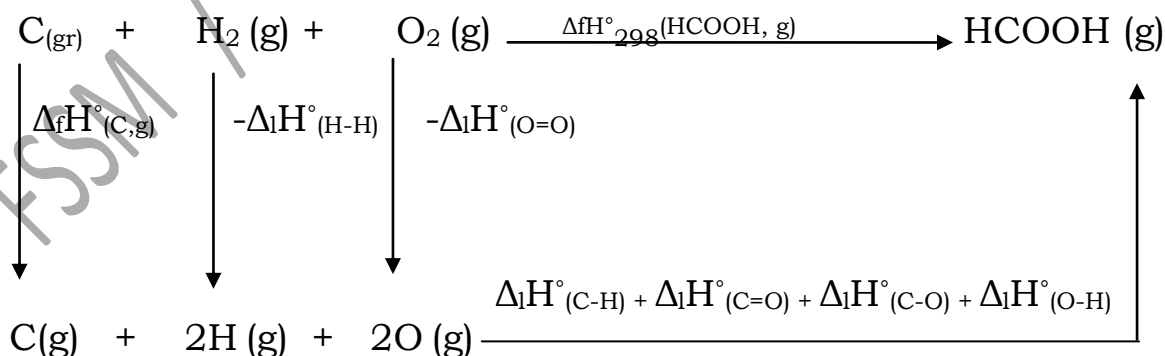
Prière de rectifier : la formule développée de HCOOH

$$\Delta_c H^\circ(\text{HCOOH}, \text{g}) = -317,0 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ lieu de } -300,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$1- \quad (I) = (a) - 1/2 (b) + (c)$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ(b) - 1/2 \Delta_r H^\circ(a) + \Delta_r H^\circ(c) \rightarrow \Delta_r H^\circ_{298} = 31,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

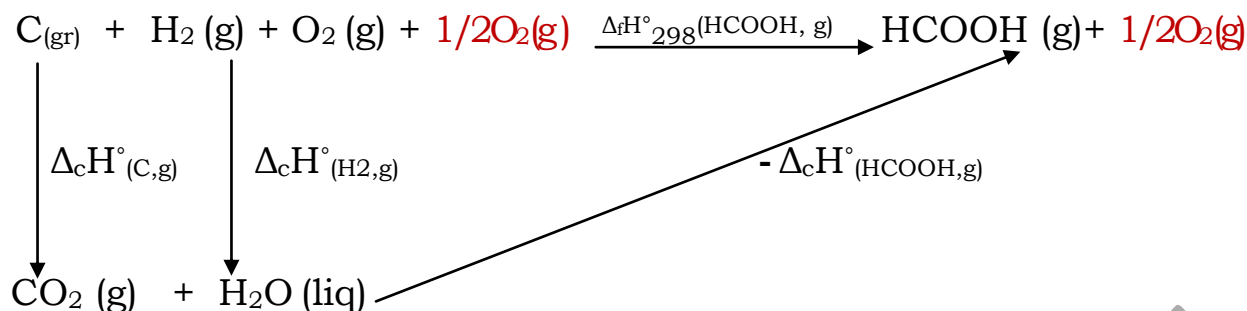
2-a-



$$\Delta_f H^\circ_{298} (\text{HCOOH}, \text{g}) = \Delta_f H^\circ(\text{C}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}-\text{H}) - \Delta_f H^\circ(\text{O}=\text{O}) + \Delta_f H^\circ(\text{C}-\text{H}) + \Delta_f H^\circ(\text{C}=\text{O}) + \Delta_f H^\circ(\text{C}-\text{O}) + \Delta_f H^\circ(\text{O}-\text{H})$$

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{HCOOH}, \text{g}) = -335 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

**b-**



$$\Delta_f H^\circ(\text{HCOOH}, \text{g}) = \Delta_c H^\circ(\text{C}, \text{gr}) + \Delta_c H^\circ(\text{H}_2, \text{g}) - \Delta_c H^\circ(\text{HCOOH}, \text{g})$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{HCOOH}, \text{g}) = \mathbf{-361,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

**c-** La différence observée entre les valeurs de  $\Delta_f H^\circ$  calculées à partir des enthalpies de combustion et celle calculée à partir des enthalpies de liaisons est due aux valeurs non précises des enthalpies de liaisons données par les tables thermodynamiques et qui sont des valeurs moyennes sur plusieurs molécules.

$$\mathbf{3-} \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{HCOOH}) = \Delta_f H^\circ(\text{HCOOH}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{HCOOH}, \text{liq})$$

$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{HCOOH}) = \mathbf{63,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

## Exercice 5

$$\mathbf{1-} \Delta_r H^\circ_{298} = \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{Cl}, \text{g}) + \Delta_f H^\circ(\text{HCl}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2, \text{g})$$

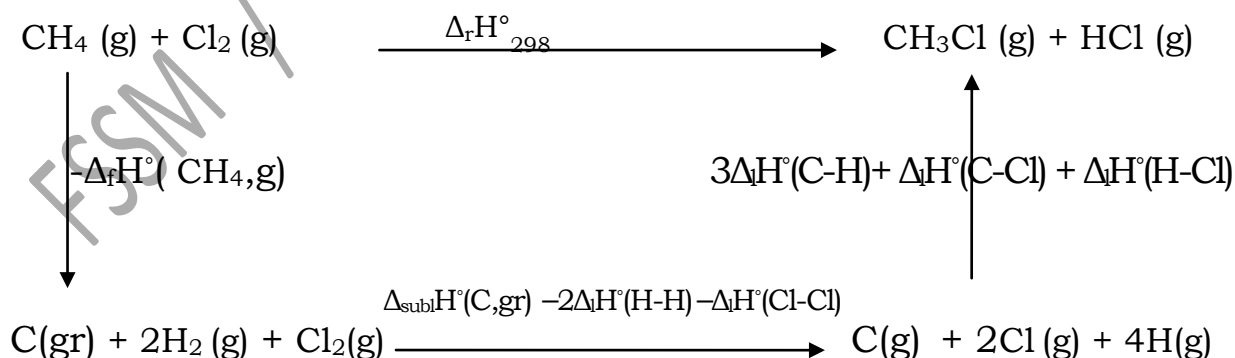
$$\Delta_r H^\circ_{298} = \mathbf{-100,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

$$\mathbf{2-} \Delta_r H^\circ_{298} = 3\Delta_I H^\circ(\text{C-H}) + \Delta_I H^\circ(\text{C-Cl}) + \Delta_I H^\circ(\text{H-Cl}) - 4\Delta_I H^\circ(\text{C-H}) - \Delta_I H^\circ(\text{Cl-Cl})$$

$$\Delta_I H^\circ(\text{C-H}) = \Delta_I H^\circ(\text{C-Cl}) + \Delta_I H^\circ(\text{H-Cl}) - \Delta_I H^\circ(\text{Cl-Cl}) - \Delta_r H^\circ_{298}$$

$$\Delta_I H^\circ(\text{C-H}) = \mathbf{-413,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

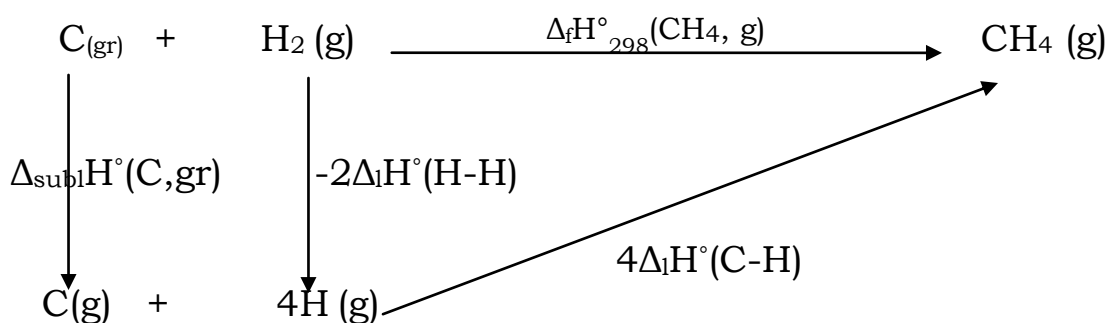
**3-**



$$\Delta_{\text{subl}} H^\circ(\text{C}, \text{gr}) = \Delta_r H^\circ_{298} + \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) + 2\Delta_I H^\circ(\text{H-H}) + \Delta_I H^\circ(\text{Cl-Cl}) - 3\Delta_I H^\circ(\text{C-H}) - \Delta_I H^\circ(\text{H-Cl}) - \Delta_I H^\circ(\text{C-Cl})$$

$$\Delta_{\text{subl}} H^\circ(\text{C}, \text{gr}) = \mathbf{709,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

**Ou encore** En utilisant la réaction de formation de  $\text{CH}_4$  (g)



$$\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) = \Delta_{\text{subl}} H^\circ(\text{C}, \text{gr}) - 2\Delta_i H^\circ(\text{H}-\text{H}) + 4\Delta_i H^\circ(\text{C}-\text{H})$$

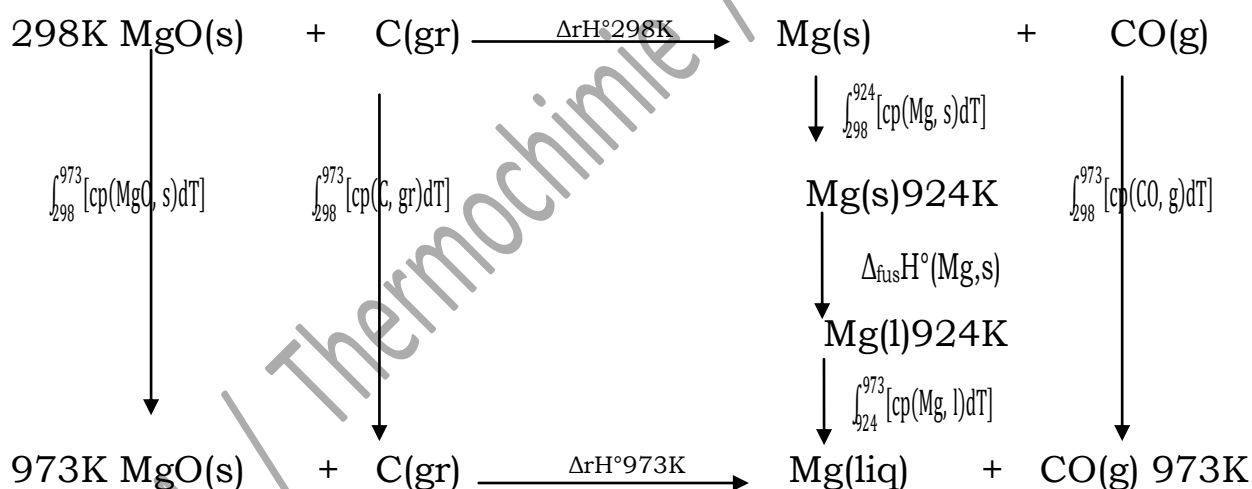
$$\Delta_{\text{subl}} H^\circ(\text{C}, \text{gr}) = \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) + 2\Delta_i H^\circ(\text{H}-\text{H}) - 4\Delta_i H^\circ(\text{C}-\text{H})$$

$$\Delta_{\text{subl}} H^\circ(\text{C}, \text{gr}) = 709,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

### Exercice 6

$$\Delta_r H^\circ_{298\text{K}} = \Delta_f H^\circ_{298\text{K}}(\text{CO}, \text{g}) - \Delta_f H^\circ_{298\text{K}}(\text{MgO}, \text{s})$$

$$\Delta_r H^\circ_{298\text{K}} = 491,31 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H^\circ_{973\text{K}} = \Delta_r H^\circ_{298\text{K}} + \int_{298}^{924} [\text{cp}(\text{Mg}, \text{s}) dT] + \Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Mg}, \text{s}) + \int_{924}^{973} [\text{cp}(\text{Mg}, \text{l}) dT] + \int_{298}^{973} [\text{cp}(\text{CO}, \text{g}) dT] - \int_{298}^{973} [\text{cp}(\text{MgO}, \text{s}) dT] - \int_{298}^{973} [\text{cp}(\text{C}, \text{gr}) dT]$$

$$\Delta_r H^\circ_{973\text{K}} = 500,22 \text{ kJ.mol}^{-1}$$